

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Chiaki TANAKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER, METHOD OF PRODUCING THE TONER, DEVELOPER INCLUDING THE TONER, AND
IMAGE FORMING METHOD AND APPARATUS USING THE DEVELOPER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-331217	November 14, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Stefan U. Koschmieder, Ph.D.
Registration No. 50,238

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 4 日
Date of Application:

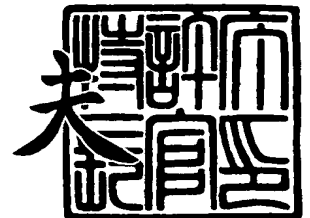
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 1 2 1 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 1 2 1 7]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 6 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205965

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用トナーおよびその製造方法と現像剤並びにこれを用いた画像形成方法と画像形成装置

【請求項の数】 27

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 田中 千秋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 高田 毅

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009036

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用トナーおよびその製造方法と現像剤並びにこれを用いた画像形成方法と画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有する画像形成用トナーにおいて、該トナーを示差走査熱量計により測定した際、(C) (D) 由来の DSC 吸熱ピーク温度のうちどちらか一方が、それぞれ (C) (D) 単独で測定した DSC 吸熱ピーク温度より 2℃ 以上低いことを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項 2】 ワックス (C) および結晶性高分子 (D) の最大分散粒径が長軸径で 0.5 μm 以上で、かつ、トナーの最大粒径の 1/3 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成用トナー。

【請求項 3】 結晶性高分子 (D) が、熱可塑性樹脂 (A) 100 重量部に對し、1～50 重量部の割合で含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成用トナー。

【請求項 4】 結晶性高分子 (D) の DSC 吸熱ピーク温度が 80～150℃ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

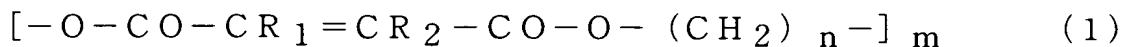
【請求項 5】 結晶性高分子 (D) のオルトジクロロベンゼンの可溶分の GPC による分子量分布が、重量平均分子量 (Mw) で 1000～6500、数平均分子量 (Mn) で 500～2000、Mw/Mn が 2～5 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 6】 結晶性高分子 (D) の酸価が 20～45 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 7】 結晶性高分子 (D) の水酸基価が 5～50 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 8】 Cu Kα の X 線回折スペクトルにおいて、結晶性高分子 (D) 由来の回折ピークが、ブラッグ角 (2θ ± 0.2 度) が少なくとも 2θ = 19～20°、21～22°、23～25°、29～31° の位置に現れることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 9】 結晶性高分子 (D) が下記一般式 (1)



(式中、 R_1 、 R_2 は炭化水素基である。 n 、 m は繰り返し単位の数である。)

で示される構造を有する結晶性ポリエステル樹脂 (E) であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 10】 結晶性ポリエステル樹脂 (E) のアルコール成分が炭素数 2～6 のジオール化合物を含有するものであり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成用トナー。

【請求項 11】 結晶性ポリエステル樹脂 (E) のアルコール成分が 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよびこれらの誘導体の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の画像形成用トナー。

【請求項 12】 熱可塑性樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) が 30～80℃であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 13】 熱可塑性樹脂 (A) 重量平均分子量が 2000～9000 であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 14】 熱可塑性樹脂 (A) として、少なくともポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスチレン-アクリル系共重合体樹脂のなかから選ばれることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 15】 ワックス (C) の融点が 70～125℃であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 16】 ワックス (C) がカルナウバワックス、ポリエチレンワックス、合成エステルワックスであることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 17】 少なくとも無機微粒子及び／または樹脂微粒子を外添もし

くは内添されていることを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 18】 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を有機溶剤に加熱溶解または加熱分散させ、この溶液もしくは分散液の溶媒を除去、粉碎し、必要に応じて分級することを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項 19】 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を乾式混合し、混練機にて熔融混練し、粉碎し、必要に応じて分級することを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項 20】 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) の原料である重合性単量体と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を水相中で直接的に重合して得られることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項 21】 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) の原料であるイソシアネート基含有プレポリマーと着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を水相中でアミン類と重付加反応させることにより、イソシアネート基含有プレポリマーを伸長および／または架橋させて形成させたことを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項 22】 ワックス (C) および結晶性高分子 (D) として、それらの分散液を使用し、該分散液中のワックス (C) および結晶性高分子 (D) の最大粒径がそれぞれ長軸径で $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、かつ、トナーの最大粒径の $1/3$ 以下であることを特徴とする請求項 18, 20 又は 21 に記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項 23】 請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーからなることを特徴とする一成分現像剤。

【請求項 24】 請求項 1～17 のいずれかに記載の画像形成用トナーとキャリア粉からなることを特徴とする二成分現像剤。

【請求項 25】 請求項 23 又は 24 に記載の現像剤が充填されたことを特徴とするトナー容器。

【請求項 26】 像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像し、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写し、転写されたトナー像をローラー状もしくはベルト状の定着部材により、加熱加圧定着して定着画像を得る工程を含む画像形成方法において、請求項 23 又は 24 に記載の現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 27】 像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する現像手段、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写手段、転写されたトナー像をローラー状もしくはベルト状の定着部材により加熱加圧定着して定着画像を得る定着手段を含む画像形成装置において、請求項 23 又は 24 に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナーの低温定着性と耐熱保存性、耐オフセット性を向上させ、かつトナー製造時のトナー組成物の分散性および粉碎性改良を同時に達成することができる画像形成用トナーおよびその製造方法と該画像形成用トナーを用いた現像剤、トナー容器、画像形成方法、画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、トナー定着時の省エネルギー化を図るため、その定着エネルギーは小さくすることが求められている。そのためトナー自体、つまり樹脂そのものの熱特性をコントロールすることが必要となる。しかし、樹脂の低 T_g（ガラス転移温度）化は耐熱保存性や定着強度を悪化させる原因となり、また樹脂の低分子量化による F_{1/2} 温度の低下では、ホットオフセットの発生と光沢が高すぎる（光沢制御性）などの問題が生じる。このため、樹脂そのものの熱特性をコントロールすることにより低温定着性に優れ、かつ、耐熱保存性、耐オフセット性に良好なトナーを得るには至っていない。

【0 0 0 3】

こうした低温定着化に対応すべく、従来多用されてきたスチレンーアクリル系樹脂にかえて、低温定着性にすぐれ耐熱保存性も比較的良いポリエステル樹脂の使用が試みられている（特開昭 6 0 - 9 0 3 4 4 号公報、特開昭 6 4 - 1 5 7 5 5 号公報、特開平 2 - 8 2 2 6 7 号公報、特開平 3 - 2 2 9 2 6 4 号公報、特開平 3 - 4 1 4 7 0 号公報、特開平 1 1 - 3 0 5 4 8 6 号公報等）。また、低温定着性の改善を目的にバインダー中にガラス転移温度でシャープメルト性を有する特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加する試み（特開昭 6 2 - 6 3 9 4 0 号公報）があるが、分子構造、分子量について最適化されているとはいえない。

【0 0 0 4】

また、同じくシャープメルト性を有する結晶性ポリエステルを用いる試み（特許第 2 9 3 1 8 9 9 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 2 2 1 3 8 号公報）があるが、特許第 2 9 3 1 8 9 9 号公報（特許文献 1）では、結晶性ポリエステルトナーの酸価、水酸基価がそれぞれ 5 以下、2 0 以下と低く、紙と結晶性ポリエステルとの親和性が低いため十分な低温定着性が得られない。また、結晶性ポリエステルの分子構造、分子量について最適化されておらず、さらに、適度な光沢を持たせながら、定着ローラーに離型オイルを塗布しない、或いはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分な低温定着性と十分な耐オフセット性があると同時に転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性、粉砕性に優れたトナーとはなっていない。特開 2 0 0 1 - 2 2 2 1 3 8 号公報（特許文献 2）においても、適度な光沢を持たせながら、定着ローラーに離型オイルを塗布しない、或いはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分な低温定着性と十分なオフセット防止性があると同時に転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性、粉砕性に優れたトナーとはなっていない。

【0 0 0 5】

【特許文献 1】

特許第 2 9 3 1 8 9 9 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 2 2 2 1 3 8 号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、トナーの低温定着性と耐熱保存性、耐オフセット性を向上させ、かつトナー製造時のトナー組成物の分散性および粉碎性改良を同時に達成することができる画像形成用トナーおよびその製造方法と該画像形成用トナーを用いた現像剤、トナー容器、画像形成方法、画像形成装置を提供することを目的とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意検討した結果、少なくとも熱可塑性樹脂（A）と着色剤（B）とワックス（C）と結晶性高分子（D）を含有する画像形成用トナーにおいて、該トナーを示差走査熱量計により測定した際、（C）（D）由来のDSC吸熱ピーク温度のうちどちらか一方が、それぞれ（C）（D）単独で測定したDSC吸熱ピーク温度より2℃以上低くなるトナーが上記課題に対して良好な結果を与えることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明によれば、下記（1）～（27）が提供される。

（1）少なくとも熱可塑性樹脂（A）と着色剤（B）とワックス（C）と結晶性高分子（D）を含有する画像形成用トナーにおいて、該トナーを示差走査熱量計により測定した際、（C）（D）由来のDSC吸熱ピーク温度のうちどちらか一方が、それぞれ（C）（D）単独で測定したDSC吸熱ピーク温度より2℃以上低いことを特徴とする画像形成用トナー。

（2）ワックス（C）および結晶性高分子（D）の最大分散粒径が長軸径で0.5μm以上で、かつ、トナーの最大粒径の1/3以下であることを特徴とする前記（1）に記載の画像形成用トナー。

（3）結晶性高分子（D）が、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対し、1～50重量部の割合で含有することを特徴とする前記（1）又は（2）に記載の画像形成用トナー。

（4）結晶性高分子（D）のDSC吸熱ピーク温度が80～150℃であるこ

とを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

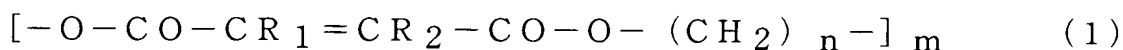
(5) 結晶性高分子 (D) のオルトジクロロベンゼンの可溶分の GPC による分子量分布が、重量平均分子量 (M_w) で 1000 ~ 6500、数平均分子量 (M_n) で 500 ~ 2000、 M_w/M_n が 2 ~ 5であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(6) 結晶性高分子 (D) の酸価が 20 ~ 45 mg KOH/gであることを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(7) 結晶性高分子 (D) の水酸基価が 5 ~ 50 mg KOH/gであることを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(8) Cu K α の X線回折スペクトルにおいて、結晶性高分子 (D) 由来の回折ピークが、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) が少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、 $29 \sim 31^\circ$ の位置に現れることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(9) 結晶性高分子 (D) が下記一般式 (1)



(式中、 R_1 、 R_2 は炭化水素基である。 n 、 m は繰り返し単位の数である。) 以示される構造を有する結晶性ポリエステル樹脂 (E) であることを特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(10) 結晶性ポリエステル樹脂 (E) のアルコール成分が炭素数 2 ~ 6 のジオール化合物を含有するものであり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする前記 (9) に記載の画像形成用トナー。

(11) 結晶性ポリエステル樹脂 (E) のアルコール成分が 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよびこれらの誘導体の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする前記 (9) 又は (10) に記載の画像形成用トナー。

(12) 熱可塑性樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) が 30 ~ 80℃であることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(13) 熱可塑性樹脂 (A) 重量平均分子量が 2000 ~ 90000であることを特徴とする前記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(14) 熱可塑性樹脂 (A) として、少なくともポリエステル系樹脂、ポリオール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスチレン-アクリル系共重合体樹脂のなかから選ばれることを特徴とする前記 (1) ~ (13) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(15) ワックス (C) の融点が 70 ~ 125℃であることを特徴とする前記 (1) ~ (14) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(16) ワックス (C) がカルナウバワックス、ポリエチレンワックス、合成エステルワックスであることを特徴とする前記 (1) ~ (15) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(17) 少なくとも無機微粒子及び／または樹脂微粒子を外添もしくは内添されていることを特徴とする前記 (1) ~ (16) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(18) 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を有機溶剤に加熱溶解または加熱分散させ、この溶液もしくは分散液の溶媒を除去、粉碎し、必要に応じて分級することを特徴とする前記 (1) ~ (17) のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

(19) 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を乾式混合し、混練機にて熔融混練し、粉碎し、必要に応じて分級することを特徴とする前記 (1) ~ (17) のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

(20) 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) の原料である重合性単量体と着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を水相中で直接的に重合して得られることを特徴とする前記 (1) ~ (17) のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

(21) 少なくとも熱可塑性樹脂 (A) の原料であるイソシアネート基含有プレポリマーと着色剤 (B) とワックス (C) と結晶性高分子 (D) を含有するトナー組成物を水相中でアミン類と重付加反応させることにより、イソシアネート基含有プレポリマーを伸長および／または架橋させて形成させたことを特徴とす

る前記（１）～（１７）のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

（２２）ワックス（Ｃ）および結晶性高分子（Ｄ）として、それらの分散液を使用し、該分散液中のワックス（Ｃ）および結晶性高分子（Ｄ）の最大粒径がそれぞれ長軸径で $0.5\mu\text{m}$ 以上、かつ、トナーの最大粒径の $1/3$ 以下であることを特徴とする前記（１８）、（２０）又は（２１）に記載の画像形成用トナーの製造方法。

（２３）前記（１）～（１７）のいずれかに記載の画像形成用トナーからなることを特徴とする一成分現像剤。

（２４）前記（１）～（１７）のいずれかに記載の画像形成用トナーとキャリア粉からなることを特徴とする二成分現像剤。

（２５）前記（２３）又は（２４）に記載の現像剤が充填されたことを特徴とするトナー容器。

（２６）像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像し、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写し、転写されたトナー像をローラー状もしくはベルト状の定着部材により、加熱加圧定着して定着画像を得る工程を含む画像形成方法において、前記（２３）又は（２４）に記載の現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

（２７）像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する現像手段、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写する転写手段、転写されたトナー像をローラー状もしくはベルト状の定着部材により加熱加圧定着して定着画像を得る定着手段を含む画像形成装置において、前記（２３）又は（２４）に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置

【０００９】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

トナーを構成する熱可塑性樹脂（Ａ）にワックス（Ｃ）と結晶性高分子（Ｄ）をある特定の割合で使用し、かつ、該トナーを示差走査熱量計により測定した際、（Ｃ）（Ｄ）由来のＤＳＣ吸熱ピーク温度のうちどちらか一方が、それぞれ（Ｃ）（Ｄ）単独で測定したＤＳＣ吸熱ピーク温度より 2°C 以上低いものが、トナ

一の低温定着性と耐熱保存性、耐オフセット性、製造時の分散性、粉碎性の両立に良好な結果を与えることが判った。

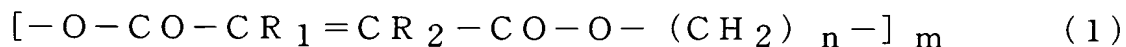
【0010】

この理由として、(C) (D) 由来のDSC吸熱ピーク温度が、それぞれ(C) (D) 単独で測定したDSC吸熱ピーク温度より2℃以上低いものは、熱可塑性樹脂(A)、ワックス(C)、結晶性高分子(D)などが適度に相溶化部分を有している状態と考えられ、この相溶化部分が定着時に溶融が開始する起点部分として働き、次にトナー全体を効率よく融解させることで今までにない低温定着性とシャープメルト性の発現につながっていると考えられる。この部分相溶部が少ない(DSC吸熱ピーク温度で2℃未満)ものでは、顕著な低温定着性を示さず、また、(A) (C) (D) が相溶化して1本のDSC吸熱ピークとなるものは、耐熱保存性が悪くなった。耐熱保存性は結晶性高分子(D)の部分が寄与していると思われる。結晶性高分子は、その融解温度以上において固体状態から急激に溶融粘度が低下することで紙への優れた定着性を発現する一方、融解温度以下では結晶状態であるため、その硬さがトナーの耐熱保存性に優れていることが判った。また、この適度な相溶化部をもつトナーは、その相溶性から製造時の分散性もよく、粉碎性も併せて良好であることも判った。

また、結晶性高分子(D)のDSC吸熱ピーク温度は、80～150℃であることが好ましい。該DSC吸熱ピーク温度がこの範囲の場合、低温定着性と耐熱保存性の両立の点で好ましい。

【0011】

結晶性高分子(D)としては、ポリエチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂などが挙げられるが、なかでもポリエステル樹脂が、結晶性、軟化点の観点から好適であり、特に炭素数2～6のジオール化合物、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよびこれらの誘導体を含有するアルコール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体を含有する酸成分とを用いて合成される下記一般式(1)で表される構造を有する結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。



(式中、 R_1 、 R_2 は炭化水素基である。 n 、 m は繰り返し単位の数である。)

【0012】

また、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性および軟化点を制御する方法として、ポリエステル合成時にアルコール成分にグリセリン等の3価以上の多価アルコールや、酸成分に無水トリメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を追加して縮重合を行った非線状ポリエステルなどを設計、使用するなどの方法が挙げられる。

【0013】

結晶性高分子(D)の分子構造は、固体NMRなどにより確認することができる。分子量については、上記の分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れるという観点から鋭意検討した結果、*o*-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布で、横軸を $\log(M)$ 、縦軸を重量%で表した分子量分布図のピーク位置が3.5~4.0の範囲にあり、ピークの半値幅が1.5以下であり、重量平均分子量(M_w)で1000~6500、数平均分子量(M_n)で500~2000、 M_w/M_n が2~5であることが好ましい。融解温度および $F_{1/2}$ 温度については耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが望ましく、80~130℃の範囲に有ることが好ましい。

また、トナーの熱特性(フローテスター特性)を測定するフローテスターとしては、例えば島津製作所製の高架式フローテスターCFT500型がある。このフローテスターのフローカーブは図2(a)および(b)に示されるデータになり、そこから各々の温度を読み取ることができる。図2(a)中、 T_s は軟化温度、 T_{fb} は流出開始温度であり、図2(b)中の1/2法における溶融温度とあるのは $F_{1/2}$ 温度のことである。

《測定条件》

荷重: 10 kg/cm²、昇温速度: 3.0℃/min、

ダイ口径: 0.50 mm、ダイ長さ: 10.0 mm

融解温度および $F_{1/2}$ 温度が80℃より低い場合は耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でブロッキングが発生しやすくなり、130℃より高い場合には定着下限温度が高くなるため低温定着性が得られなくなる。

【0014】

結晶性高分子 (D) の酸価は、紙と樹脂との親和性の観点から、目的とする低温定着性を達成するためにはその酸価が 8 mg KOH/g 以上、より好ましくは 20 mg KOH/g 以上であることが好ましく、一方、ホットオフセット性を向上させるには 45 mg KOH/g 以下のものであることが好ましい。更に、結晶性高分子 (D) の水酸基価については、所定の低温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには $0 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ のものが好ましい。

【0015】

本発明の結晶性高分子 (D) の結晶性の存在は、粉末 X 線回折装置を使用し、 $\text{Cu K}\alpha$ の X 線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が、少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、 $29 \sim 31^\circ$ の位置に回折ピークが現れることで確認することができる。

【0016】

本発明のトナーにおいては、低温定着性を発現させるため、熱可塑性樹脂 (A) 100 重量部に対し、結晶性高分子 (D) を $1 \sim 50$ 重量部含有させることが好ましい。結晶性高分子の含有量が 1 重量部未満の場合は低温定着性および定着画像の耐傷性が悪化し、50 重量部を超える場合はホットオフセット性、定着画像の耐傷性が悪化する。

【0017】

本発明の画像形成用トナーに使用される熱可塑性樹脂 (A) としては、従来公知のものを広く使用することができる。例えば、スチレン、パラクロルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) タクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-クロロエチル、(メタ) アクリロニトリル酸、(メタ) アクリアミド、(メタ) アクリル酸、ビニルメチルエーテル、ビ

ニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルケトン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、ブタジエン等の単量体の重量体、又は、これらの単量体の2種類以上からなる共重合体、或いはそれらの混合物が挙げられる。その他、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ロジン、変性ロジン、テルベン樹脂、フェノール樹脂、水添石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

【0018】

このなかでも、ポリエステル系樹脂やポリオール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体樹脂などが好適である。なお、ポリオール樹脂としては、エポキシ骨格を有するポリエーテルポリオール樹脂をいい、①エポキシ樹脂、②2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物もしくはそのグリシジルエーテル、③エポキシ基と反応する活性水素を有する化合物を反応させ得られるポリオール樹脂が好適に用いられる。

【0019】

上記熱可塑性樹脂(A)の分子量分布はシャープで低分子量のものが低温定着性に優れるという観点から鋭意検討した結果、THF可溶分のGPCによる分子量分布(ポリスチレン換算)が重量平均分子量(Mw)で2000~90000であることが好ましい。

【0020】

また、ガラス転移温度(T_g)は耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが望ましく、30~90℃の範囲に有ることが好ましいが、特に30℃~80℃の範囲が最も好適である。ガラス転移温度(T_g)が30℃より低い場合は耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でブロッキングが発生しやすくなり、90℃より高い場合には特に優れた低温定着性の発現までには到らないことが判った。

【0021】

離型剤としてのワックス(C)は、従来公知のものが使用できる。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィンワックスやフィッシャー・トロプシュワックス等の合成炭化水素系ワックスや密ロウ、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワッ

クス等の天然ワックス類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス類、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、等の高級脂肪酸及び高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸アミド、合成エステルワックス等及びこれらの各種変性ワックスが挙げられる。

【0022】

なかでも、カルナウバワックス及びその変性ワックスやポリエチレンワックス、合成エステル系ワックスが好適に用いられる。特に、合成エステル系ワックスのペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルは最も好適である。その理由はポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対してカルナウバワックス及びその変性ワックスや合成エステル系ワックスは適度に微分散するため後述するようにオフセット防止性と転写性・耐久性ともに優れたトナーとすることが容易なためである。

【0023】

これらワックスは、1種又は2種以上を併用して用いることができるが、融点が70～125℃の範囲のものを使用するのが好ましい。融点を70℃以上とすることにより転写性、耐久性が優れたトナーとすることができ、融点を125℃以下とすることにより定着時に速やかに溶融し、確実な離型効果を発揮できる。

【0024】

これらの離型剤の使用量は、トナーに対して2～15重量%が好適である。2重量%未満ではオフセット防止効果が不十分であり、15重量%を超えると転写性、耐久性が低下する。また、転写性や耐久性の観点からトナー中のワックスや結晶性高分子の最大分散粒径は、長軸径でトナーの最大粒径の1/2以下であることが好ましく、より好ましくは最大分散粒径が長軸径でトナーの最大粒径の1/3以下である。ただし、最大分散粒径が長軸径で0.5 μ m未満となると相溶化部分が多くなり過ぎ、耐熱保存性や定着時のワックスしみ出しが難くなりオフセット防止効果が不十分となる。

【0025】

着色剤(B)としては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な公知の顔料や染料が使用できる。

例えば、黄色顔料としては、カドミウムイエロー、ピグメントイエロー 155、ベンズイミダゾロン、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10 G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NCG、タートラジンレーキ等が挙げられる。

【0026】

また、橙色顔料としては、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダンスレンブリリアントオレンジ GK 等が挙げられる。

【0027】

赤色顔料としては、ベンガラ、キナクリドンレッド、カドミウムレッド、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアントカーミン 6 B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3 B 等が挙げられる。

【0028】

紫色顔料としては、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキが挙げられる。

【0029】

青色顔料としては、コバルトブルー、アルカリブルー、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー BC 等が挙げられる。

【0030】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーン B、マラカイトグリーンレーキ等が挙げられる。

【0031】

黒色顔料としては、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネ

ルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック等のアジン系色素、金属塩アゾ色素、金属酸化物、複合金属酸化物等が挙げられる。

これらは、1種または2種以上を使用することができる。

【0032】

本発明の画像形成用トナーは必要に応じ帯電制御剤を該トナー中に含有させることができる。

例えば、ニグロシン、炭素数2～16のアルキル基を含むアジン系染料（特公昭42-1627号公報）、塩基性染料、例えばC. I. Basic Yellow 2 (C. I. 41000)、C. I. Basic Yellow 3、C. I. Basic Red 1 (C. I. 45160)、C. I. Basic Red 9 (C. I. 42500)、C. I. Basic Violet 1 (C. I. 42535)、C. I. Basic Violet 3 (C. I. 42555)、C. I. Basic Violet 10 (C. I. 45170)、C. I. Basic Violet 14 (C. I. 42510)、C. I. Basic Blue 1 (C. I. 42025)、C. I. Basic Blue 3 (C. I. 51005)、C. I. Basic Blue 5 (C. I. 42140)、C. I. Basic Blue 7 (C. I. 42595)、C. I. Basic Blue 9 (C. I. 52015)、C. I. Basic Blue 24 (C. I. 52030)、C. I. Basic Blue 25 (C. I. 52025)、C. I. Basic Blue 26 (C. I. 44045)、C. I. Basic Green 1 (C. I. 42040)、C. I. Basic Green 4 (C. I. 42000) など、これらの塩基性染料のレーキ顔料、C. I. Solvent Black 8 (C. I. 26150)、ベンゾイルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルクロライド等の4級アンモニウム塩、或いはジブチル又はジオクチルなどのジアルキルスズ化合物、ジアルキルスズボレート化合物、グアニジン誘導体、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂、特公昭41-20153号公報、特公昭43-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報に記載されている

モノアゾ染料の金属錯塩、特公昭55-42752号公報、特公昭59-7385号公報に記載されているサルチル酸、ジアルキルサルチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸のZn、Al、Co、Cr、Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、有機ホウ素塩類、含フッ素四級アンモニウム塩、カリックスアレン系化合物等が挙げられる。ブラック以外のカラートナーは、当然目的の色を損なう帯電制御剤の使用は避けるべきであり、白色のサルチル酸誘導体の金属塩等が好適に使用される。

【0033】

本発明の画像形成用トナーにおいては、シリカや酸化チタン、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素等の無機微粒子や樹脂微粒子を母体トナー粒子に外添することにより転写性、耐久性をさらに向上させている。

【0034】

転写性や耐久性を低下させるワックスをこれらの外添剤で覆い隠すこととトナー表面が微粒子で覆われることによる接触面積が低下することによりこの効果が得られる。これらの無機微粒子はその表面が疎水化処理されていることが好ましく、疎水化処理されたシリカや酸化チタン、といった金属酸化物微粒子が好適に用いられる。樹脂微粒子としては、ソープフリー乳化重合法により得られた平均粒径0.05～1 μ m程度のポリメチルメタクリレートやポリスチレン微粒子が好適に用いられる。さらに、疎水化処理されたシリカ及び疎水化処理された酸化チタンを併用し、疎水化処理されたシリカの外添量より疎水化処理された酸化チタンの外添量を多くすることにより湿度に対する帯電の安定性にも優れたトナーとすることができる。

【0035】

上記の無機微粒子と併用して、比表面積20～50m²/gのシリカや平均粒径がトナーの平均粒径の1/100～1/8である樹脂微粒子のように従来用いられていた外添剤より大きな粒径の外添剤をトナーに外添することにより耐久性を向上させることができる。これはトナーが現像装置内でキャリアと混合・攪拌され帯電し現像に供される過程でトナーに外添された金属酸化物微粒子は母体トナー粒子に埋め込まれていく傾向にあるが、これらの金属酸化物微粒子より大き

な粒径の外添剤をトナーに外添することにより金属酸化物微粒子が埋め込まれることを抑制することができるためである。

【0036】

上記した無機微粒子や樹脂微粒子はトナー中に含有（内添）させることにより外添した場合より効果は減少するが転写性や耐久性を向上させる効果が得られるとともにトナーの粉碎性を向上させることができる。また、外添と内添を併用することにより外添した微粒子が埋め込まれることを抑制することができるため優れた転写性が安定して得られれとともに耐久性も向上する。

【0037】

なお、ここで用いる疎水化処理剤の代表例としては以下のものが挙げられる。

ジメチルジクロルシラン、トリメチルククロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルジクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 p -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、 p -クロルフェニルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリクロルシラン、3-クロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリシラン（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルククロルシラン、オクチルトリクロルシラン、デシルトリクロルシラン、ノニルトリクロルシラン、（4- t -プロピルフェニル）トリクロルシラン、（4- t -ブチルフェニル）トリクロルシラン、ジベンチルジクロルシラン、ジヘキシルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジノニルジクロルシラン、ジデシルジクロルシラン、ジドデシルジクロルシラン、ジヘキサデシルジクロルシラン、（4- t -ブチルフェニル）オクチルジクロルシラン、ジオクチルジクロルシラン、ジデセニルジクロルシラン、ジノネニルジクロルシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロルシラン、ジ-3, 3-ジメチルペンチルジクロルシラン、トリヘキシルクロルシラン、トリオクチルクロルシラン、トリデシルクロルシラン、ジオクチルメチルクロルシラ

ン、オクチルージメチルクロロシラン、(4-*t*-プロピルフェニル)ージエチルクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等。この他チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤も使用可能である。

【0038】

この他クリーニング性の向上等を目的とした外添剤として、脂肪属金属塩やポリフッ化ビニリデンの微粒子等の滑剤等も併用可能である。

【0039】

本発明の画像形成用トナーは一成分現像用、二成分現像用ともに用いることができる。トナーを二成分現像剤用として用いる場合にはキャリア粉と混合して用いられる。この場合のキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、ニッケル粉、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂などで被覆処理した物などが挙げられ粒径は体積平均粒径で25～200 μ mが好ましい。

【0040】

本発明のトナー容器としては、前記本発明の画像形成用トナーを含む一成分現像剤、または二成分現像剤を充填したものであり、その形状は従来公知のものは全て使用することができる。

【0041】

本発明のトナーを製造する方法としては特に限定されるものではなく、熔融混練粉碎法および重合法、イソシアネート基含有プレポリマーを用いた重付加反応法、溶剤溶解し脱溶剤して粉碎する方法のほか、熔融スプレー法によっても製造することができる。これらの製造方法のうち、熔融混練法、特定の結晶性高分子および重合性単量体を含有する単量体組成物を水相中で直接的に重合する重合法（懸濁重合法・乳化重合法）、特定の結晶性高分子およびイソシアネート基含有プレポリマーを含有する組成物を水相中でアミン類で直接的に伸長／架橋する重付加反応法、溶剤溶解し脱溶剤して粉碎する方法を採用することが好ましく、従来公知の製造方法が使用できる。

【0042】

トナーを溶融混練する装置としては、バッチ式の2本ロール、バンバリーミキサーや連続式の2軸押出し機、例えば神戸製鋼所社製KTK型2軸押出し機、東芝機械社製TEM型2軸押出し機、CKK社製2軸押出し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押出し機、栗本鉄工所社製KEX型2軸押出し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コ・ニーダ等が好適に用いられる。

【0043】

重合法、イソシアネート基含有プレポリマーを用いた重付加反応法においては、水相中での機械的エネルギーを付与して強制的に乳化（液滴の形成）処理が必須となる。かかる機械的エネルギーの付与手段としては、ホモミキサー、超音波、マントンゴーリンなどの強い攪拌または超音波振動エネルギーの付与手段を挙げることができる。

【0044】

粉碎については、ハンマーミルやロートプレックス等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式の微粉碎機などを使用することができ、平均粒径が3～15 μm になるように行うのが望ましい。さらに、粉碎物は風力式分級機等により、5～20 μm に粒度調整される。

【0045】

外添剤の母体トナーへ外添は、母体トナーと外添剤をミキサー類を用い混合・攪拌することにより外添剤が解砕されながらトナー表面に被覆させる。この時、無機微粒子や樹脂微粒子等の外添剤が均一にかつ強固に母体トナーに付着させることが耐久性の点で重要である。

【0046】

本発明で使用される有機溶剤としては、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。

【0047】

本発明の画像形成用トナーを重合法により製造する場合において、該トナーを構成する結着樹脂である熱可塑性樹脂（A）を得るために使用する重合性単量体として、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使

用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも 1 種類含有することが好ましい。

【0048】

(1) ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1 種または 2 種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。(メタ) アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン

、クロロプレン等が挙げられる。ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0049】

(2) 架橋剤：架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0050】

(3) 酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0051】

塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物があげられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、およびこれら化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシー-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン

; ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0052】

本発明のトナーを得るために用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1～15重量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～10重量%の範囲で使用することが好ましい。

【0053】

(4) 連鎖移動剤: 結着樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、およびスチレンダイマー等が使用される。

【0054】

(5) 重合開始剤: 本発明のトナーを得るために用いられるラジカル重合開始剤は特に限定されるものではなく、水溶性および油溶性の重合開始剤が適宜使用が可能である。水溶性のラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0055】

(6) 界面活性剤：前述のラジカル重合性単量体を使用して乳化重合を行うためには、界面活性剤を使用して乳化重合を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものの例として挙げることができる。イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。本発明において、これらは、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0056】

イソシアネート基含有プレポリマーとしては、イソシアネート基を有する、ポリエステルプレポリマー (A1)、エポキシ樹脂プレポリマー (A2)、ポリウレタンプレポリマー (A3)、ポリアミドプレポリマーなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(A1)、(A2) および (A3) であり、さらに好ましいものは (A1) および (A2) であり、特に好ましいものは (A1) である。

【0057】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A1) としては、ポリオール (a) とポリカルボン酸 (b) との重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルを、さらにポリイソシアネート (c) と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0058】

ポリオール (a) としては、ジオール (a-1) および3価以上のポリオール (a-2) が挙げられ、(a-1) 単独、または (a-1) と少量の (a-2) の混合物が好ましい。ジオール (a-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 (通常1~10モル付加) ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 (通常2~10モル付加) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール (a-2) としては、3~6価およびそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノ

ボラックなど) ; 上記3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0059】

ポリカルボン酸 (b) としては、ジカルボン酸 (b-1) および3 価以上のポリカルボン酸 (b-2) が挙げられ、(b-1) 単独、および (b-1) と少量の (b-2) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 (b-1) としては、アルキレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上のポリカルボン酸 (b-2) としては、炭素数9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (b) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてもよい。

【0060】

ポリオール (a) とポリカルボン酸 (b) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常 $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$ である。

【0061】

ポリイソシアネート (c) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれ

ら 2 種以上の併用が挙げられる。

【0062】

アミン類としては、ポリアミン類 (B 1)、(B 1) を脱離可能な化合物でブロック化した化合物 (B 2)、アミノアルコール (B 3)、アミノメルカプタン (B 4)、アミノ酸 (B 5)、および (B 3) ~ (B 5) のアミノ基を脱離可能な化合物でブロックした化合物 (B 6) などが挙げられる。ポリアミン類 (B 1) としては、ジアミン (B 1-1) および 3 価以上のポリアミン (B 1-2) が挙げられる。ジアミン (B 1-1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B 1-2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。(B 1) を脱離可能な化合物でブロック化した化合物 (B 2) としては、前記 (B 1) とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。(B 3) ~ (B 5) のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 (B 3) ~ (B 5) とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類のうち好ましいものは、(B 1) および (B 2) であり、さらに好ましいものは、(B 1-1) と少量の (B 1-2) の混合物、およびそれらのケトン類とのケチミン化合物であり、特に好ましいものは (B 1) のケチミン化合物である。

【0063】

さらに、必要によりアミン類と共に伸長停止剤を併用することができる。伸長

停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロック化したケチミン化合物などが挙げられる。

【0064】

樹脂及びトナーの特性値の測定方法

（結晶性高分子の融解温度）

島津製作所製のDSC-60Aにより、室温から200℃まで、昇温速度10℃/minの条件にて測定し、最大吸熱量を示すピーク温度を融解温度とした。

【0065】

（酸価および水酸基価）

樹脂の酸価及び水酸基価の測定方法は、JIS K0070に規定の方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサンまたはTHF、*o*-ジクロロベンゼン等の溶媒を用いた。

【0066】

（粉末X回折測定）

粉末X線回折測定は理学電機RINT1100を用い、管球をCu、管電圧-電流を50kV-30mAの条件で広角ゴニオメーターを用いて測定した。

【0067】

（粉碎性）

粉碎性は一定の条件としたエアー式粉碎機で粉碎し、粉碎された粒子径を測定し、粒径が小さいものほど粉碎性が良いとした。

◎：従来トナーと比べてかなり優れる

○：従来トナーと比べて優れる

△：従来トナーと同等

×：従来トナーと比べて劣る

【0068】

（THFを溶媒として用いたGPCによる分子量の測定）

GPCによる分子量の測定は、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、

試料濃度として0.05～0.6重量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50～200 μ l注入して測定した。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co. 或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

【0069】

（ α -ジクロロベンゼンを溶媒として用いたGPCによる分子量の測定）

145℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶離液として0.3%BHT入りの α -ジクロロベンゼンを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.3重量%に調製した樹脂の140℃ α -ジクロロベンゼン溶解液を50～200 μ l注入して測定する。測定機としてWaters製150CV型、カラムとしてShodex AT-G+AT-806MS（2本）を用いることができる。試料（トナー）の分子量測定に当っては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線対数値とカウント数との関係から算出した。スライス幅は0.05秒である。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co. あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

【0070】

（耐熱保存性）

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金

網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。

◎：従来トナーと比べてかなり優れる

○：従来トナーと比べて優れる

△：従来トナーと同等

×：従来トナーと比べて劣る

【 0 0 7 1 】

（オフセット発生温度（HOT））

定着ローラーを P F A チューブ被覆ローラーに交換し、シリコンオイル塗布装置を除去したリコー製カラー複写機プリテール 6 5 0 改造機を用い、定着ローラーの温度を 5℃ずつ変化させ、オフセットの発生し始める温度を測定した。なお、定着ローラーには、オイルを塗布しない条件で評価を行ない、転写紙はリコーフルカラー P P C 用紙タイプ 6 0 0 0 （70W）を用いた。

評価結果は以下のように表した。

◎：非常に高温までオフセットが発生せず非常に耐オフセット性に優れる

○：高温までオフセットが発生せずに耐オフセット性に優れる

△：耐オフセット性が不十分だが、微量のシリコンオイル（0.5～1mg/A4サイズ）を塗布すれば耐オフセット性は満足する

×：低温からオフセットが発生し、微量のシリコンオイルを塗布塗布しても耐オフセット性に劣る

【 0 0 7 2 】

（低温定着性）

オフセット性の評価と同様の方法にて定着温度を変え、マクベス濃度計による画像濃度が 1.2 となるようなコピー画像を得た。

各温度のコピー画像を砂消しゴムを装着したクロックメーターにより 10 回擦り、その前後の画像濃度を測定し、下記式にて定着率を求めた。

定着率（％）＝

〔（砂消しゴム 10 回後の画像濃度）／（前の画像濃度）〕×100

定着率 70％以上を達成する温度を、定着下限温度とした。低温定着性の判定

基準は次の通りである。

評価結果は以下のように表した。

- ◎：非常に低温で定着し始め定着下限温度が低く、非常に低温定着性に優れる
- ：低温定着性に性に優れる
- △：従来のトナーと同等程度の定着下限温度である
- ×：従来のトナー以上の定着下限温度であり、低温定着性に劣る

【0073】

(分散性)

トナー組成物の分散状態を目視もしくはSEM、TEM観察などにより評価した。評価結果は以下のランク付けを行った。

- ◎：分散時間が短く、分散状態も非常に優れる
- ：分散時間が短く、分散状態も優れる
- △：従来トナーと同等
- ×：従来トナーより劣る

【0074】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、実施例中、部は重量部を表す。

【0075】

合成例 1

結晶性ポリエステル樹脂No. 1の合成

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットルの四つ口フラスコに1, 4-ブタンジオール25モル、フマル酸23.75モル、無水トリメリット酸1.65モル、ハイドロキノン5.3gを入れ、160℃で5時間反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3KPaにて1時間反応させ結晶性ポリエステル樹脂No. 1を得た。融点119℃、Mn710、Mw2100、酸価24、水酸基価28であった。

【0076】

合成例 2～9

結晶性ポリエステル樹脂 No. 2～9 の合成

原料を下記のものに変更する以外は、合成例 1 と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂 No. 2～9 を得た。

【0077】

No. 2	1, 4-ブタンジオール	25 モル
	フマル酸	21.25 モル
	無水トリメリット酸	5 モル
	ハイドロキノン	5.7 g

融点 96℃、Mn 620、Mw 1750、酸価 37、水酸基価 8 であった。

【0078】

No. 3	1, 4-ブタンジオール	23.75 モル
	エチレングリコール	1.25 モル
	フマル酸	22.75 モル
	無水トリメリット酸	1.65 モル
	ハイドロキノン	4.8 g

融点 128℃、Mn 1650、Mw 6400、酸価 24、水酸基価 44 であった。

。

【0079】

No. 4	1, 4-ブタンジオール	22.5 モル
	エチレングリコール	5 モル
	フマル酸	23.75 モル
	無水トリメリット酸	5 モル
	ハイドロキノン	5.8 g

融点 82℃、Mn 1100、Mw 4700、酸価 25、水酸基価 33 であった。

【0080】

No. 5	1, 4-ブタンジオール	25 モル
	フマル酸	22.5 モル
	コハク酸	1.25 モル

無水トリメリット酸 1.65 モル

ハイドロキノン 5.3 g

融点 113℃、Mn 780、Mw 2400、酸価 22、水酸基価 28 であった。

【0081】

No. 6 1, 4-ブタンジオール 23.75 モル

1, 6-ヘキサジオール 1.25 モル

フマル酸 23 モル

マレイン酸 0.75 モル

無水トリメリット酸 1.65 モル

ハイドロキノン 5.2 g

融点 128℃、Mn 850、Mw 3450、酸価 28、水酸基価 22 であった。

【0082】

実施例 1

混練粉碎法によるトナーの製造

下記のトナー組成物をブレンダーで充分混合したのち 2 軸押出し機にて熔融混練（140℃、30 分間）した後、これを粉碎、分級し、体積平均粒径約 7.6 μm の母体トナーを得た。母体トナー 100 重量部に対して、外添剤として、疎水性シリカ（ヘキサメチルジシラザンでの表面処理品、1 次粒子の平均粒径が 0.02 μm ）0.4 部をヘンシェルミキサーにて混合を行い、シアン色のトナーを得た。

・結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 20 部

・ポリエステル樹脂（Tg 59℃、Mw 17000） 70 部

・ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル（融点 84.5℃） 5 部

・帯電制御剤（サリチル酸誘導体の金属塩） 2 部

・着色剤（銅フタロシアニンブルー顔料） 6 部

【0083】

実施例 2～6

トナー組成物を下記のものに変更する以外は、実施例 1 と同様に操作して各色のトナーを作製した。

【0084】

実施例 2

- ・結晶性ポリエステル樹脂 No. 2 30部
- ・ポリエステル樹脂 (Tg 32℃、Mw 11000) 50部
- ・カルナウバワックス (融点 84℃) 5部
- ・帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2部
- ・着色剤 (カーボンブラック) 7.5部

母体トナーの体積平均粒径は約 7.5 μm であった。

【0085】

実施例 3

- ・結晶性ポリエステル樹脂 No. 3 20部
- ・結晶性ポリブタジエン
(Tg 124℃、Mn 1100、Mw 4000) 10部
- ・ポリスチレン-アクリレート樹脂
(Tg 78℃、Mw 85000) 70部
- ・ポリオール樹脂 (Tg 75℃、Mw 15000) 1.5部
- ・ポリエチレンワックス (融点 123℃) 5部
- ・帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2部
- ・着色剤 (キナクリドンレッド) 10部

母体トナーの体積平均粒径は約 7.2 μm であった。

【0086】

実施例 4

- ・結晶性ポリエステル樹脂 No. 4 60部
- ・ポリスチレン樹脂 (Tg 78℃、Mw 35000) 60部
- ・ベヘニルベヘン酸エステル (融点 72℃) 5部
- ・帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2部
- ・着色剤 (ベンズイミダゾロン) 10部

母体トナーの体積平均粒径は約 7.8 μm であった。

【0087】

実施例 5

- ・ 結晶性ポリエステル樹脂 No. 5 1 部
- ・ ポリエステル樹脂 (T_g 59℃、M_w 17000) 85 部
- ・ ペンタエリスリトールテトラステアリン酸エステル (融点 74℃) 5 部
- ・ 帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2 部
- ・ 着色剤 (銅フタロシアニンブルー顔料) 6 部

母体トナーの体積平均粒径は約 7.9 μ m であった。

【0088】

実施例 6

- ・ 結晶性ポリエステル樹脂 No. 6 20 部
- ・ ポリエステル樹脂 (T_g 43℃、M_w 17000) 70 部
- ・ ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル (融点 84℃) 5 部
- ・ 帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) 2 部
- ・ 着色剤 (銅フタロシアニンブルー顔料) 6 部

母体トナーの体積平均粒径は約 7.4 μ m であった。

【0089】

比較例 1

実施例 1 で結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 を添加しない以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製した。母体トナーの体積平均粒径は約 7.1 μ m であった。

【0090】

比較例 2

実施例 1 でポリエステル樹脂をポリエステル樹脂 (T_g 26℃、M_w 9200) に変更する以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製した。母体トナーの体積平均粒径は約 9 μ m であった。

【0091】

比較例 3

実施例 1 で結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 を結晶性ポリプロピレン樹脂 (T_g 136℃、M_n 760、M_w 2300) に変更する以外は、同様にトナーを作製した。母体トナーの体積平均粒径は約 7.7 μ m であった。

【0092】

比較例 4

実施例 1 でペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルワックスをポリプロピレンワックス (Tg 130℃) に変更する以外は、実施例 1 と同様にトナーを作製した。母体トナーの体積平均粒径は約 8.5 μm であった。

【0093】

実施例 7

溶剤溶解法によるトナーの製造

下記のトナー組成物および酢酸エチル 245 部を溶解槽に入れ、81℃ (酢酸エチルの沸点) で加熱攪拌を 1 時間行った後、室温まで冷却し、さらに溶剤を留去した。これを粉碎、分級し、体積平均粒径約 7.5 μm の母体トナーを得た。母体トナー 100 重量部に対して、外添剤として、疎水性シリカ (ヘキサメチルジシラザンでの表面処理品、1 次粒子の平均粒径が 0.02 μm) 0.4 部をヘンシェルミキサーにて混合を行い、シアン色のトナーを得た。

- | | |
|---------------------------------|------|
| ・結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 | 20 部 |
| ・ポリエステル樹脂 (Tg 59℃、Mw 17000) | 70 部 |
| ・ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル (融点 84℃) | 5 部 |
| ・帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩) | 2 部 |
| ・着色剤 (銅フタロシアニンブルー顔料) | 6 部 |

【0094】

実施例 8

実施例 7 で酢酸エチルをトルエンに替え、加熱温度を 110℃ に変更する以外は実施例 7 と同様に操作してトナーを作製した。母体トナーの体積平均粒径は約 7.5 μm であった。

【0095】

合成例 10

低分子量ラテックスの合成

攪拌装置、冷却管および熱電対を装着した容量 1000 ml の四つ口フラスコに、スチレン 407.86 g と、n-ブチルアクリレート 70.94 g と、メタ

クリル酸 27.86 g と、tert-ドデシルメルカプタン 17.46 g と、前記、結晶性ポリエステル樹脂 No. 4 を 42.69 g、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル 10.67 g を入れ、内温を 85℃ に昇温し、加熱溶解するまで攪拌し、そのまま温度を保持した。一方、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 g を純水 2100 ml に溶解させた界面活性剤水溶液を同様に内温 85℃ になるよう加熱し、そのまま保持した。85℃ に保温した前記界面活性剤水溶液を攪拌しながら、前記ポリエステル樹脂 No. 4 を溶解したモノマー溶液を添加し、超音波乳化装置を用いて乳化を行って乳化液を得た。次いで、攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度センサーを装着した容量 5000 ml の四つ口フラスコに、前記乳化液を投入し、攪拌を行いながら、窒素気流下、内温を 70℃ に保持し、過硫酸アンモニウム 6.02 g を純水 400 ミリリットルに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、4 時間重合を行った後、室温まで冷却し、濾過を行いラテックス No. 1 を得た。反応後において重合残渣は認められず、安定したラテックスが得られた。このラテックスを、電気泳動光散乱光度計 ELS-800 (大塚電子(株)製)を用いて数平均一次粒径を測定したところ 120 nm であった。また、DSC によるガラス転移温度は 62℃、乾燥重量から求めた固形分濃度は 20 質量% であった。

【0096】

合成例 11

高分子量ラテックスの合成

攪拌装置、冷却管及び熱伝対を装備した 500 ml の四つ口フラスコに、スチレン 73.98 g と、n-ブチルアクリレート 24.32 g と、メタクリル酸 3.04 g と、tert-ドデシルメルカプタン 0.096 g と、前記、結晶性ポリエステル樹脂 No. 4 を 10.67 g、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステル 2.13 g とを入れ、内温を 85℃ に昇温し、加熱溶解するまで攪拌し、そのまま温度を保持した。一方、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.22 g を純水 430 ml に溶解させた界面活性剤水溶液を同様に内温 85℃ になるよう加熱し、そのまま保持した。85℃ に保温した前記界面活性剤水溶液を攪拌しながら、前記結晶性ポリエステル樹脂 No. 4 を溶解したモノマー溶液を添

加し、超音波乳化装置を用いて乳化を行って乳化液を得た。次いで、攪拌装置、冷却管、窒素導入管および熱電対を装着した容量 5000 ml の四つ口フラスコに、前記乳化液を投入し、攪拌を行いながら、窒素気流下、内温を 70℃ に保持し、過硫酸アンモニウム 0.22 g を純水 80 ml に溶解した重合開始剤水溶液を添加し、4 時間重合を行った後、室温まで冷却し、濾過を行いラテックス No. 2 を得た。反応後において重合残渣は認められず、安定したラテックスが得られた。このラテックスを、電気泳動光散乱光度計 ELS-800（大塚電子（株）製）を用いて数平均一次粒径を測定したところ 123 nm であった。また、DSC によるガラス転移温度は 64℃、乾燥重量から求めた固形分濃度は 20 質量％であった。

【0097】

実施例 9

重合法によるトナーの製造

攪拌装置、冷却管および熱電対を装着した容量 5000 ml の 4 つ口フラスコに、前記ラテックス No. 2 250 g とラテックス No. 1 1000 g と、純水 900 ml と、界面活性剤水溶液（ドデシル硫酸ナトリウム 9.20 g を純水 160 ml に溶解した水溶液）にカーボンブラック「リーガル 330R」（キャボット社製）20 g を分散してなるカーボンブラック分散液とを仕込み、攪拌しながら 5 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 10 に調整した。さらに、塩化マグネシウム・六水和物 28.5 g を純水 1000 ml に溶解した水溶液を攪拌しながら室温下に添加した後、内温が 90℃ になるまで昇温した。そのまま内温を 90℃ に維持しながら、コールターカウンター II（コールター社製）を用いて分散粒子の粒径を測定し、その粒径が 6.5 μm になったところで、塩化ナトリウム 80.6 g を純水 700 ml に溶解した水溶液を添加し、内温を 90℃ に維持しながら 6 時間反応させた後、室温まで冷却した。このようにして生成した会合粒子（トナー粒子）を濾過し、純水への再懸濁および濾過を繰り返して洗浄を行った後、乾燥することによって黒色のトナーを得た。この母体トナーの体積平均粒径は約 6.8 μm であった。

【0098】

合成例 12

イソシアネート含有プレポリマーの合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃、8 時間反応させた後、10～15 mmHg の減圧下で 5 時間反応させた。これを 160℃まで冷却して、32 部の無水フタル酸を加え 2 時間反応させた。さらに、これを 80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行い重量平均分子量 12000 のイソシアネート基含有プレポリマー No. 1 を得た。

【0099】

合成例 13

ケチミン化合物の合成

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 30 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50℃で 5 時間反応を行いケチミン化合物 No. 1 を得た。

【0100】

合成例 14

ポリエステル樹脂の合成

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を常圧下、230℃で 8 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応して、重量平均分子量 2400、水酸基価 55、酸価 1、Tg 61℃のポリエステル樹脂 No. 1 を得た。

【0101】

実施例 10

イソシアネート基含有プレポリマーを用いた重付加反応法によるトナーの製造

ビーカー内に前記イソシアネート含有プレポリマー No. 1 を 15.4 部、ポリエステル樹脂 No. 1 を 64 部、前記結晶性ポリエステル樹脂 No. 1 を 20 部、酢酸エチル 150 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトール

ルテトラベヘネート 20 部、シアニンブルー KRO（山陽色素製）4 部を入れ、60℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物 No. 1 を 2.7 部を加え溶解させた。これを トナー材料溶液（1）とする。ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液（日本化学工業（株）製スーパタイト 10）294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12000 rpm に攪拌しながら、上記 トナー材料溶液（1）を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去した。このトナー分散液を濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し トナーを作製した。この母体トナー体積平均粒径は約 6 μ m であった。

【0102】

実施例及び比較例のトナー及び母体トナー原料の物性を表 1 に示す。

【表 1】

実施例	種類	母体トナー原料										トナー		
		熱可塑性樹脂		結晶性高分子		ワックス		結晶性高分子		ワックス		体積平均粒径 d50		
		種類	Tg (°C)	分子重 量	種類	DSC吸熱ピーク温度 (°C)	分子重 量	発価 mgKOH/g	水酸基面	種類	DSC吸熱ピーク温度 (°C)		DSC吸熱ピーク温度 (°C)	
実施例 1	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	合成エステル系	84.5	116	85	7.6
実施例 2	フラスコ	ポリエステル	32	Mw11000	ポリエステル	96	Mn 620 Mw 1750	37	8	カルナウバ	84	86	77	7.5
実施例 3	マセツタ	ポリスチレン/アクリレート	78	Mw85000	ポリエステル	128	Mn 1650 Mw 6400	24	44	ポリエチレン	123	125	121	7.2
		ポリオール	75	Mw15000	ポリプロピレン	124	Mn 1100 Mw 4000					120		
実施例 4	イロ-	ポリスチレン	78	Mw35000	ポリエステル	82	Mn 1100 Mw 4700	25	33	合成エステル系	72	76	70	7.8
実施例 5	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	113	Mn 780 Mw 2400	22	28	合成エステル系	74	96	71	7.9
実施例 6	シアン	ポリエステル	43	Mw17000	ポリエステル	128	Mn 850 Mw 3450	28	22	合成エステル系	84.5	124	87	7.4
実施例 7	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	合成エステル系	84.5	115	80	7.5
実施例 8	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	合成エステル系	84.5	113	80	7.5
実施例 9	フラスコ	共重合体	63	Mw7000	ポリエステル	82	Mn 1100 Mw 4700	25	33	合成エステル系	84.5	75	80	6.8
実施例 10	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	合成エステル系	84.5	109	77	6
比較例 1	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	なし	-	-	-	-	合成エステル系	84.5	なし	84	7.1
比較例 2	シアン	ポリエステル	26	Mw9200	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	合成エステル系	84.5	126	84	9
比較例 3	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリプロピレン	136	Mn 760 Mw 2300			合成エステル系	84.5	135	86	7.7
比較例 4	シアン	ポリエステル	59	Mw17000	ポリエステル	119	Mn 710 Mw 2100	24	28	ポリプロピレン	130	118	129	8.5

【 0 1 0 3 】

実施例及び比較例の各トナーを用い、評価した。評価結果を表 2 に示す。

【表 2】

実施例	粉碎性	耐熱保存性	オフセット性 (HOT)	低温定着性	分散性
実施例 1	◎	◎	◎	○	○
実施例 2	◎	○	○	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	○	○
実施例 4	○	○	○	◎	◎
実施例 5	◎	○	○	◎	◎
実施例 6	○	◎	◎	○	○
実施例 7	◎	◎	◎	○	○
実施例 8	◎	◎	◎	○	○
実施例 9	◎	○	○	◎	◎
実施例 10	◎	○	○	◎	◎
比較例 1	△	△	×	△	△
比較例 2	×	×	×	×	◎
比較例 3	△	◎	△	×	×
比較例 4	△	◎	△	×	△

【0104】

【発明の効果】

本発明により、低温定着性、耐熱保存性、耐オフセット性に優れ、しかもトナー製造時のトナー組成物の分散性、粉碎性に優れた画像形成用トナーを提供することができる。

また本発明により、上記トナーの製造方法、上記トナーを用いた、現像剤、トナー容器、画像形成方法及び画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る画像形成方法及び装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】

トナーの熱特性（フローテスター特性）を説明するための図である。

【符号の説明】

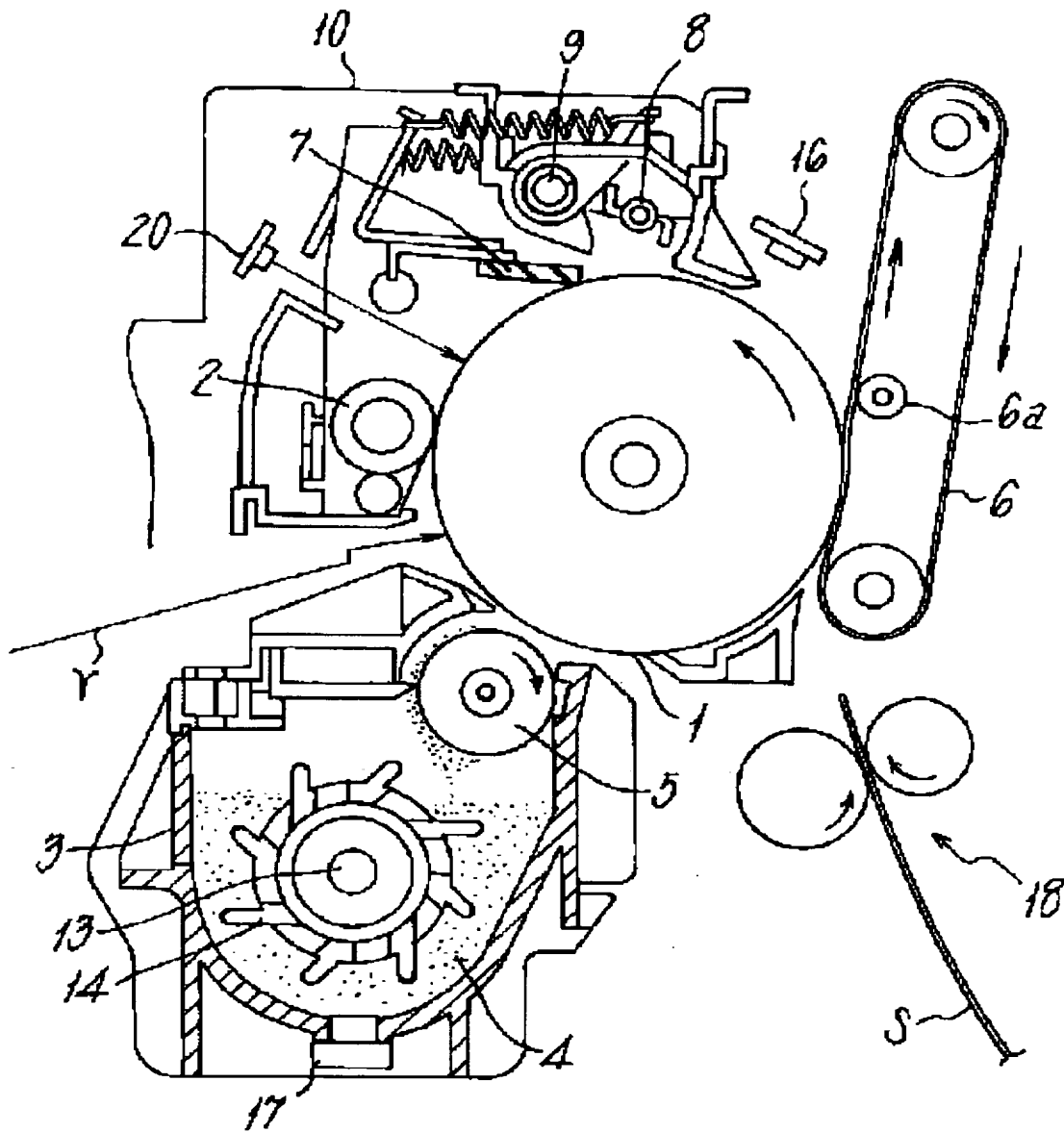
- 1 感光体（像担持体）
- 2 帯電ローラ
- 3 現像装置
- 4 現像剤
- 5 現像スリーブ（現像剤担持体）
- 6 転写ベルト（転写手段）
- 6 a バイアスローラ
- 7 クリーニングブレード
- 8 回収ばね
- 9 回収コイル
- 10 感光体及びクリーニングユニット（PCU）
- 13 搬送スクリュー
- 14 パドル（攪拌機構）
- 16 反射濃度検知センサー（Pセンサー）
- 17 トナー濃度センサー
- 18 レジストローラ

2 0 除電ランプ

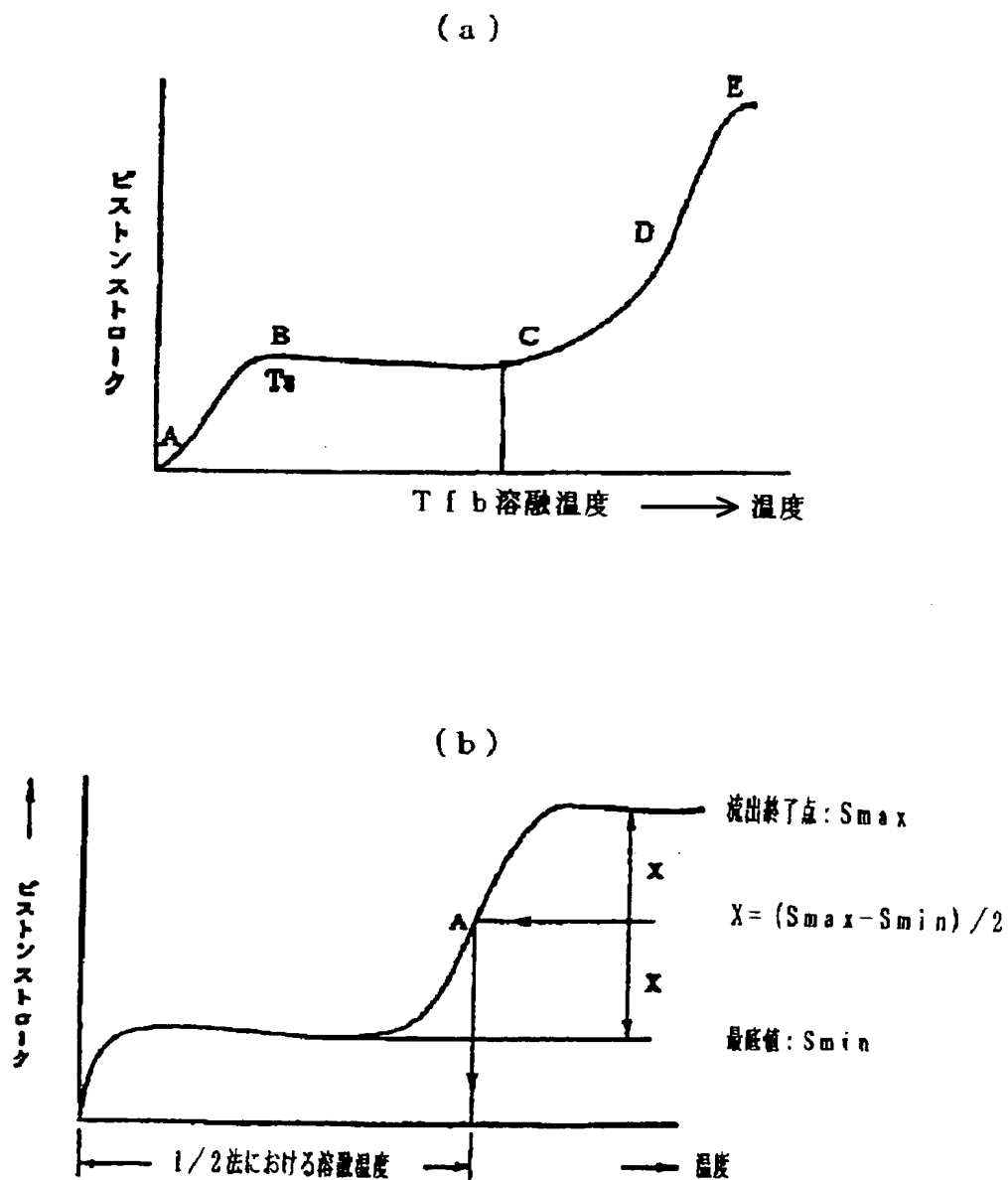
S 転写紙

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着性、耐熱保存性、耐オフセット性に優れ、しかもトナー製造時のトナー組成物の分散性、粉碎性に優れた画像形成用トナー、該トナーの製造方法、該トナーを用いた、現像剤、トナー容器、画像形成方法が画像形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも熱可塑性樹脂（A）と着色剤（B）とワックス（C）と結晶性高分子（D）を含有する画像形成用トナーにおいて、該トナーを示差走査熱量計により測定した際、（C）（D）由来のDSC吸熱ピーク温度のうちどちらか一方が、それぞれ（C）（D）単独で測定したDSC吸熱ピーク温度より2℃以上低いことを特徴とする画像形成用トナー。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 2 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー